

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-294909  
(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. G02B 1/11  
B32B 23/00  
B32B 27/00  
G02B 1/10  
G02B 5/30  
G02F 1/1335  
// H01J 29/89

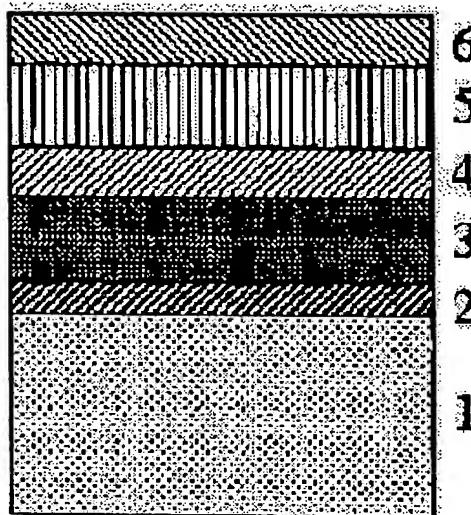
(21)Application number : 2002-101386 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 03.04.2002 (72)Inventor : HIRANO TOSHIMI

(54) ANTIREFLECTION FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, POLARIZING PLATE AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin antireflection film having excellent smoothness of the film surface and excellent visibility.

SOLUTION: The antireflection film comprises a supporting body comprising cellulose acylate and having 10 to 70  $\mu\text{m}$  thickness, a water-soluble polymer layer adjacent to the supporting body, and a antireflection layer directly deposited on the water-soluble polymer layer or with other layers interposed.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-294909

(P2003-294909A)

(43)公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 B 1/11

B 3 2 B 23/00

27/00

G 0 2 B 1/10

5/30

識別記号

F I

B 3 2 B 23/00

27/00

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/1335

H 0 1 J 29/89

マーク (参考)

2 H 0 4 9

Z 2 H 0 9 1

2 K 0 0 9

4 F 1 0 0

5 C 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-101386 (P2002-101386)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成14年4月3日 (2002.4.3)

(72)発明者 平野 啓美

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

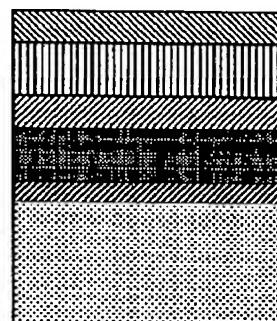
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止フィルム、その製造方法、偏光板および画像表示装置

(57)【要約】

【課題】厚みが薄く、フィルム表面の平滑性に優れ、視認性に優れた反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】厚みが10~70μmであるセルロースアシレートからなる支持体、支持体に隣接する水溶性ポリマー層、および水溶性ポリマー層の上に直接または他の層を介して反射防止層を有することを特徴とする反射防止フィルム。



6  
5  
4  
3  
2  
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚みが10～70μmであるセルロースアシレートからなる支持体、支持体に隣接する水溶性ポリマー層、および水溶性ポリマー層の上に直接または他の層を介して反射防止層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 厚みが10～70μmであるセルロースアシレートからなる支持体に水溶性ポリマー層を設け、その上に直接または他の層を介して反射防止層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の反射防止フィルムを少なくとも片面の保護フィルムに用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項4】 請求項1に記載の反射防止フィルムまたは、請求項3に記載の偏光板を少なくとも1枚有する画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、反射防止フィルム、その製造方法およびそれを用いた偏光板、さらには画像表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような様々な画像表示装置に設けられている。眼鏡やカメラのレンズにも反射防止フィルムが設けられている。中でもセルロースアシレートからなる反射防止フィルムは、様々な用途、特に液晶表示装置用偏光板の保護フィルムとして広く用いられてきた。特開平11-6902号公報は、低屈折率層に無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねてミクロボイドを含みさせた層を用いた、ウエット塗布による3層構成の反射防止膜を有するフィルムを開示している。オールウエット塗布による安価な製造コストにて、膜強度と反射率の低さを両立した反射防止フィルムを与える技術が公開されている。セルロースアシレートからなる反射防止フィルムは、様々な用途、特に液晶表示装置用偏光板の保護フィルムとして広く用いられてきた。従来のセルロースアシレートからなる支持体は厚みが80μmと厚く、液晶表示装置の厚みを薄くするために、この反射防止フィルムを更に薄くすることが求められていた。しかしセルロースアシレートからなる支持体の厚みを薄くすると、その上に必要な機能を有する塗布層を設けたときにフィルム表面の平滑性を保つことが困難となり、視認性が悪化するという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、厚みが薄く、フィルム表面の平滑性に優れ、視認性に優れた反射防止フィルム、およびそれを用いた偏光板、さらに

は該偏光板を用いた液晶表示装置を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板、および液晶表示装置が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 厚みが10～70μmであるセルロースアシレートからなる支持体、支持体に隣接する水溶性ポリマー層、および水溶性ポリマー層の上に直接または他の層を介して反射防止層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

10

2. 厚みが10～70μmであるセルロースアシレートからなる支持体に水溶性ポリマー層を設け、その上に直接または他の層を介して反射防止層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

3. 支持体をアルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで両面を鹹化処理することを特徴とする上記2に記載の反射防止フィルムの製造方法。

20

4. 該反射防止層を形成後、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで該フィルムの裏面を鹹化処理することを特徴とする上記2に記載の反射防止フィルムの製造方法。

5. 該水溶性ポリマー層を形成する前、または該反射防止層を形成した後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止層を形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および/または中和することで、該フィルムの裏面だけを鹹化処理することを特徴とする上記2に記載の反射防止フィルムの製造方法。

30

6. 反射防止フィルムのそれぞれの層が、膜形成性の溶質と少なくとも1種類の溶媒を含有する塗布組成物の塗布、溶媒の乾燥、熱および/または電離放射線による硬化により形成することを特徴とする、上記2～5のいずれかに記載の反射防止フィルムの製造方法。

7. 5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が0.5%以下、且つ、波長380nmから780nmの領域におけるCIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976L\*a\*b\*色空間のa\*、b\*値がそれぞれ-7≤a\*≤7、且つ、-10≤b\*≤10の範囲内にあることを特徴とする、上記1に記載の反射防止フィルムまたは上記2～6いずれかに記載の反射防止フィルムの製造方法。

40

8. 該支持体に平均粒径1nm以上400nm以下の金属酸化物を1体積%以上99体積%以下含有するセルロースアシレートであることを特徴とする上記1、7または8に記載の反射防止フィルム。

9. セルロースアシレートがセルローストリアセテートであることを特徴とする上記1、7または8に記載の反射防止フィルム。

50 9. 上記1、7～9のいずれかに記載の反射防止フィ

ルムを少なくとも片面の保護フィルムに用いたことを特徴とする偏光板。

10. 上記1、7～9に記載の反射防止フィルムまたは上記9に記載の偏光板を少なくとも1枚有する画像表示装置。

11. 上記1、7～9に記載の反射防止フィルムまたは上記9に記載の偏光板を少なくとも1枚有するTN、STN、VA、IPS、OCB、ECBのモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳述する。本発明のセルロースアシレートからなる反射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。

【0006】【反射防止フィルムの構成】図1は、本発明に用いられる反射防止フィルムの基本的な層構成を示す。

$$1\lambda/4 \times 0.80 < n_1 d_1 < 1\lambda/4 \times 1.00$$

(I)

【0008】

$$m\lambda/4 \times 0.75 < n_2 d_2 < m\lambda/4 \times 0.95$$

(II)

【0009】

$$n\lambda/4 \times 0.95 < n_3 d_3 < n\lambda/4 \times 1.05$$

(III)

【0010】式中、 $n_1$ は1であり、 $n_1$ は中屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は中屈折率層の層厚( $n$  m)であり、 $m$ は2であり、 $n_2$ は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_2$ は高屈折率層の層厚( $n$  m)であり、 $n$ は1であり、 $n_3$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_3$ は低屈折率層の層厚( $n$  m)である。さらに、例えばトリアセチルセルロース(屈折率: 1.49)からなる屈折率が1.45～1.55の透明支持体に対しては、 $n_1$ は1.60～1.65、 $n_2$ は1.85～1.95、 $n_3$ は1.35～1.45の屈折率である必要があり、例えばポリエチレンテレフタレート(屈折率: 1.66)からなる屈折率が1.55～1.65の透明支持体に対しては、 $n_1$ は1.65～1.75、 $n_2$ は1.85～2.05、 $n_3$ は1.35～1.45の屈折率である必要がある。上記のような屈折率を有する中屈折率層や高屈折率層の素材が選択できない場合には、設定屈折率よりも高い屈折率を有する層と低い屈折率を有する層を複数層組み合わせた等価膜の原理を用いて、実質的に設定屈折率の中屈折率層あるいは高屈折率層と光学的に等価な層を形成できることは公知であり、本発明の反射率特性を実現するためにも用いることができる。本発明の「実質的に3層」とは、このような等価膜を用いた4層、5層の反射防止層も含むものである。

【0011】上記のような層構成とすることで達成される本特許の反射率特性は、低反射と反射光の色味の低減を両立することができるため、例えば液晶表示装置の最表面に適用した場合、これまでにない視認性の高さを有する表示装置が得られる。5度入射における鏡面反射率

\*す断面模式図である。図1に示す様は、セルロースアシレートからなる支持体1、水溶性ポリマー層2、ハイドコート層3、中屈折率層4、高屈折率層5、低屈折率層6からなる反射防止フィルムを示す。このような3層構成の反射防止フィルムは、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層のそれぞれの層の光学膜厚、すなわち屈折率と膜厚の積が設計波長 $\lambda$ に対して $n\lambda/4$ 前後、またはその倍数であることが好ましいことが特開昭59-50401号公報に記載されている。しかしながら、本発明の低反射率且つ反射光の色味が低減された反射率特性を実現するためには、特に設計波長 $\lambda$  (= 500 nm)に対して中屈折率層が下式(I)を、高屈折率層が下式(II)を、低屈折率層が下式(III)をそれぞれ満足することが好ましい。

【0007】

10

の450 nmから650 nmまでの波長領域での平均値が0.5%以下であることによって、表示装置表面での外光の反射による視認性の低下が充分なレベルまで防止できる。また、波長380 nmから780 nmの領域におけるCIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976 L\*a\*b\*色空間のa\*、b\*値がそれぞれ-7 ≤ a\* ≤ 7、且つ、-10 ≤ b\* ≤ 10の範囲内とすることで、従来の多層反射防止フィルムで問題となっていた赤紫色から青紫色の反射光の色味が低減され、さらに0 ≤ a\* ≤ 5、且つ、-7 ≤ b\* ≤ 0の範囲内とすることで大幅に低減され、液晶表示装置に適用した場合、室内の蛍光灯のような、輝度の高い外光が僅かに映り込んだ場合の色味がニュートラルで、気にならない。

【0012】【支持体】本発明の支持体に用いられるセルロースアシレートのなかでもトリアセチルセルロースが好ましく、特に公開技報番号2001-1745にて公開されたものが好ましく用いられる。

40

【0013】該支持体の表面硬度を大きくする目的で、金属酸化物微粒子をセルロースアシレートのドープへ添加することができる。本発明に用いられる金属酸化物微粒子としては、モース硬度が7以上の金属酸化物粒子が好ましい。具体的には、二酸化ケイ素、二酸チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。セルロースアシレートとの屈折率差が小さい二酸化ケイ素、酸化アルミニウムがより好ましい。

【0014】これらの金属酸化物微粒子の平均粒子径は、1 nm以上400 nm以下、より好ましくは5 nm以上200 nm以下、さらに好ましくは10 nm以上1

50

00 nm以下が好ましい。1 nm以下では分散が難しく凝集粒子ができ易く、400 nm以上ではヘイズが大きくなり、どちらも透明性を落としてしまい好ましくない。

【0015】これらの微粒子の添加量は、セルロースアシレートの1ないし99体積%であり、5ないし80体積%であることが好ましく、5ないし50体積%であることがより好ましく、5ないし20体積%であることが特に好ましい。

【0016】一般に金属酸化物微粒子は表面の親水性が大きく、セルロースアシレートとの親和性が悪いため単に両者を混合するだけでは界面が破壊しやすく、膜として割れ、耐傷性を改善することは困難である。無機微粒子とセルロースアシレートとの親和性を改良するため、無機微粒子表面を有機セグメントを含む表面修飾剤で表面処理することが好ましい。

【0017】表面修飾剤は、一方で無機微粒子と結合を形成し、他方でセルロースアシレートと高い親和性を有することが必要であり、金属と結合を生成し得る官能基としては、シラン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムなどの金属アルコキシド化合物や、リン酸、スルホン酸、カルボン酸基などのアニオン性基を有する化合物、アミノ基を有する化合物、アミド基を有する化合物が好ましい。有機セグメントとしては、セルロースアシレートとの親和性を有する構造のものが好ましく、エステル基やエポキシ基、エーテル基などの極性基を含有するものがより好ましい。特に好ましくは金属アルコキシド化合物であるか、又は、アニオン性基を有し、かつエステル基、エポキシ基又はエーテル基を有する表面修飾剤である。

【0018】これら表面修飾剤の代表例を以下に挙げる。

#### シランカップリング剤

$H_2C=C(CH_3)COOC_2H_5Si(OCH_3)_3$ ,  
 $H_2C=CHCOOC_2H_5Si(OCH_3)_3$

【0019】

【化1】  

$$\begin{array}{c} CH_3-CHCH_2OC_2H_5Si(OCH_3)_3 \\ | \\ O \end{array}$$
  
 (グリシル基)

【0020】

$C_1CH_2CH_2-CH_2OC_2H_5Si(OCH_3)_3$ ,  
 $R(OCH_2CH_2)_nOC_2H_5Si(OCH_3)_3$ ,  
 $R(OCH_2CH(CH_3))_nOC_2H_5Si(OCH_3)_3$ ,  
 $ROCO(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ ,  
 (n=1から10の整数、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基)  
 $CH_3COCH_2COOC_2H_5Si(OCH_3)_3$ ,  
 $(CH_3CH_2O)_3POC_2H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ など

#### チタネート系カップリング剤

$C_2H_5COOTi(OCH(CH_3)_2)_3$ など  
 具体的には味の素(株)製ブレンアクト(KRTTS, KR46B, KR55, KR41B, KR38S, KR138S, KR238S, 338X, KR44, KR9SA)

#### アルミニウム系カップリング剤

具体的にはブレンアクトAL-M(味の素(株)社製)など

10 飽和カルボン酸

$CH_3COOH$ 、 $C_2H_5COOH$ など  
 $C_nH_{2n+1}COOH$  (n=1~10)

不飽和カルボン酸

オレイン酸など

ヒドロキシカルボン酸

クエン酸、酒石酸など

二塩基酸

シュウ酸、マロン酸、コハク酸など

芳香族カルボン酸

20 安息香酸など

末端カルボン酸エステル化合物

$RCOO(C_5H_{10}COO)_nH$  (n=1~5),  
 $H_2C=CHCOO(C_5H_{10}COO)_nH$  (n=1, 2, 3)など

リン酸

$H_2C=C(CH_3)COOC_2H_5OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$ ,  
 $(H_2C=C(CH_3)COOC_2H_5OCOC_5H_{10}O)_2POOH$ など

30 ホスホン酸

フェニルホスホン酸など

スルホン酸

ベンゼンスルホン酸

$H_2C=C(CH_3)COOC_2H_5OSO_3H$ など

ポリオキシエチレン誘導体

ポリオキシエチレンアリールエーテル

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

ポリオキシエチレンアリールエステル

ポリオキシエチレンアルキルエステルなど

40 【0021】これらの微粒子の表面修飾は、溶液中でなされることが好ましい。表面修飾剤を溶解した溶液に微粒子を添加し、超音波、スターラー、ホモナイザー、ディゾルバー、ブレネクリーミキサー、ペイントシェーカー、サンドグラインダー、ニーダーなどを用いて、搅拌、分散しながら処理することが好ましい。

【0022】表面修飾剤を溶解する溶液としては、極性の大きな有機溶剤が好ましい。具体的には、アルコール、ケトン、エステルなどの公知の溶剤が挙げられるが、セルロースアシレートのドープの溶媒と同じ組成の溶媒が好ましい。

50

【0023】セルロースアシレートへの金属酸化物微粒子の混合は、金属酸化物微粒子をセルロースアシレートのドープへ添加し、混合・分散することができるが、事前に表面処理し微分散した金属酸化物微粒子をセルロースアシレートのドープへ添加する方法が好ましい。添加後さらに分散させることができると、ディゾルバー、ブレネタリーミキサー、サンドグラインダー、ニーダー、ロールミルなどで均一に混合・分散することができる。

【0024】出来上がり(乾燥後)のセルロースアシレートフィルムの厚さは、本発明の反射防止フィルムでは10~70μmの範囲である。好みくは20~60μmの範囲であり、30~50μmの範囲がより好みしい。

【0025】支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4乃至1.7であることが好ましい。

【0026】[水溶性ポリマー層]支持体と接する層を形成するための塗布液の溶剤が支持体を侵す溶剤であると、フィルム表面の平滑性が損なわれる。支持体と接する層を形成するための塗布液の溶剤に支持体を侵す溶剤を用いる場合には、支持体の上に水溶性ポリマー層を設けることにより、上記問題を回避できる。水溶性ポリマーとしては、ゼラチンを好ましく用いることができる。ゼラチンの下塗り層の厚さは、0.01乃至1μmであることが好ましく、0.02乃至0.5μmであることがさらに好ましく、0.05乃至0.2μmであることが最も好ましい。

【0027】トリアセチルセルロースを溶解する溶剤として、炭素子数が3～12のエーテル類：具体的には、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等、炭素数が3～12のケトン類：具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジブロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、およびメチルシクロヘキサノン等、炭素数が3～12のエステル類：具体的には、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチル、およびγ-ブチロラクトン等、2種類以上の官能基を有する有機溶媒：具体的には、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシエタノール、2-ブロボキシエタノール、2-ブトキシエタノール、

1, 2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、およびアセト酢酸エチル等が挙げられる。

【0028】トリアセチルセルロースを溶解しない溶剤として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサンオール、酢酸イソブチル、メチルイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサンオノン、2-ヘプタノン、3-ペンタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンが挙げられる。

【0029】[ハードコート層]ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与するために設ける。ハードコート層は、下層と上層との接着を強化する機能も有する。ハードコート層は、多官能アクリルモノマー、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等のオリゴマー、各種重合開始剤を溶媒に溶解した組成物に、必要に応じてシリカ、アルミナ等の無機フィラーを添加して得られた塗布組成物の塗布、溶媒の乾燥、熱および／または電離放射線により硬化することで好ましく形成される。

【0030】[高, 中屈折率層]中屈折率層および高屈折率層は、屈折率の高い無機微粒子、熱または電離放射線硬化性のモノマー、開始剤および溶媒を含有する塗布組成物の塗布、溶媒の乾燥、熱および／または電離放射線による硬化によって形成される。無機微粒子としては、Ti、Zr、In、Zn、Sn、Sbの酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物からなるものが好ましい。このようにして形成された中屈折率層および高屈折率層は、高屈折率を有するポリマー溶液を塗布、乾燥したものと比較して、耐傷性や密着性に優れる。分散液安定性や、硬化後の膜強度等を確保するために、特開平11-153703号公報や特許番号U S 6 2 1 0 8 5 8 B 1等に記載されているような、多官能(メタ)アクリレートモノマーとアニオン性基含有(メタ)アクリレート分散剤とが塗布組成物中に含まれることが好ましい。

【0031】無機微粒子の平均粒径は、コールターカウンター法で測定したときの平均粒径で1から100nmであることが好ましい。1nm以下では、比表面積が大きすぎるために、分散液中での安定性に乏しく、好ましくない。100nm以上では、バインダとの屈折率差に起因する可視光の散乱が発生し、好ましくない。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましく、1%以下であることがより好ましい。

【0032】[低屈折率層]低屈折率層には、熱または電離放射線により硬化する含フッ素化合物が用いられる。該硬化物の動摩擦係数は好ましくは0.03~0.15、純水に対する接触角は好ましくは100~120度である。動摩擦係数が0.15より高いと表面を擦つ

た時に傷つきやすくなり、好ましくない。また、純水に対する接觸角が100度未満では指紋や油汚れ等が付着しやすくなるため、防汚性の観点で好ましくない。該硬化性の含フッ素高分子化合物としてはペーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素共重合体が挙げられる。含フッ素モノマー単位の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペーフルオロー-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等であり、これらのなかでも低屈折率、モノマーの扱いやすさの観点で特にヘキサフルオロプロピレンが好ましい。架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報により開示されており、特に好ましい。

【0033】また上記含フッ素モノマーを構成単位とするポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を用いてもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定ではなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができ、特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報により開示されている。

【0034】さらに耐傷性を付与するために動摩擦係数を低下させる手段として、滑り性を良化できる共重合单

位を導入することができる。主鎖中にポリジメチルシリカサンセグメントを導入する方法が特開平11-228631号公報に開示されており、特に好ましい。

【0035】低屈折率層の形成に用いる含フッ素樹脂には、耐傷性を付与するためにSiの酸化物超微粒子を添加して用いるのが好ましい。反射防止性の観点からは屈折率が低いほど好ましいが、含フッ素樹脂の屈折率を下げていくと耐傷性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率とSiの酸化物超微粒子の添加量を最適化することにより、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出すことができる。Siの酸化物超微粒子としては、市販の有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま塗布組成物に添加しても、市販の各種シリカ粉体を有機溶剤に分散して使用してもよい。

【0036】〔所望により設ける層〕反射防止フィルムには、さらに、前方散乱層、帯電防止層や保護層を設けてもよい。

【0037】前方散乱層は、液晶表示装置に適用した場合の、上下左右方向に視角を傾斜させたときの視野角改良効果を付与するために設ける。上記ハードコート層中に屈折率の異なる微粒子を分散することで、ハードコート機能と兼ねることもできる。

【0038】本発明の塗布組成物のウェット塗布による多層反射防止フィルムに表面凹凸によって背景の映り込みをぼかし、防眩性を付与する場合には、一般に用いられているようなマット粒子等を含有する表面凹凸を有する層の上に反射防止層を形成するよりも、エンボス法等によって反射防止層形成後に表面凹凸構造を形成したほうが、膜厚均一性が良化するため、反射防止性能が向上するので好ましい。

【0039】反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書）により、塗布により形成することができる。ウェット塗布量を最小化することで乾燥ムラをなくす観点でマイクログラビア法およびグラビア法が好ましく、幅方向の膜厚均一性の観点で特にグラビア法が好ましい。2層以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。マイクログラビアコート法が特に好ましい。

【0040】本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直 径が約20~50mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブ

レードによって余剰の塗布液を搔き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコート法である。

【0041】塗布面にスジ故障が発生しないようにするために、塗布液が過剰に給液されたグラビアロールのロール面と連続走行する可撓性支持体との間で塗布液のビード部を形成しながら、可撓性支持体をバックアップロールを用いてグラビアロールに押し付けることにより可撓性支持体に所望の塗布液量を塗布するグラビア塗布装置において、ビード部のグラビアロール回転方向上流側近傍に給液手段を設け、該給液手段から前記グラビアロールに塗布液を給液することが好ましい。この場合、給液手段は、グラビアロールのロール面方向に下向きに傾斜した傾斜面を有し、該傾斜面に塗布液を流下させて給液すると共に、傾斜面の先端とロール面との間には、0  $\mu\text{m}$  を超えて 400  $\mu\text{m}$  以下の隙間を有することが好ましい。これは、塗布液を傾斜面に流下させることで、ロール面への安定した給液を行うことができ、傾斜面の先端とロール面との間には、0  $\mu\text{m}$  を超えて 400  $\mu\text{m}$  以下の隙間を形成することにより、ロール面に傾斜面の先端が接触することなく、且つ上記した塗布液の堰止め効果を発揮させることができる。この隙間は、0  $\mu\text{m}$  を超えて 200  $\mu\text{m}$  以下であればさらに好ましい。隙間の上限を 200  $\mu\text{m}$  以下とすることで、塗布液が隙間から流れ落ちることを確実に防止できるので、塗布液の液戻りを確実に防止できる。ビード部における余剰の塗布液が液戻りしようとしても直ぐに堰止められてグラビアロール下部まで流れ落ちないようにする事が重要である。従って、傾斜面のロール側先端位置は、グラビアロール中心から、可撓性支持体がグラビアロールに接触する接触点に向けて引いた線と、傾斜面のロール面側先端に向けて引いた線との成す中心角が 45° 以下になるように位置していることが好ましい。また、給液手段の傾斜面の角度が大きすぎると傾斜面を流れる塗布液が乱れるため、傾斜面の下方傾斜角度は水平に対して 15° を超えないことが好ましい。

【0042】帯状支持体の送出から巻き取りまでの一回の搬送で、多層塗布膜を形成することが好ましく、帯状支持体上に多層の塗布層が形成された多層塗布膜を製造する多層塗布膜の製造装置において、製造室の床面上に配設された前記帯状支持体の送出機と前記帯状支持体の巻取機との間に、前記帯状支持体の入口と出口を有するケーシング内に、前記帯状支持体を搬送路に沿って搬送するフィードローラ、前記搬送路に設けられて前記帯状支持体に一層の塗布層を形成する塗布機、前記塗布層を乾燥する乾燥機、を少なくとも一体的に組み込んでユニットとして構成した塗布装置を、前記帯状支持体に形成される多層塗布層の層数だけ配設することが好ましい。

【0043】前記製造装置は、前記帯状支持体の入口と

出口を有するケーシング内に、前記帯状支持体を搬送路に沿って搬送するフィードローラ、前記搬送路に設けられて前記帯状支持体の塵埃を除塵する除塵機、を少なくとも一体的に組み込んでユニットとして構成した除塵装置と、前記帯状支持体の入口と出口を有するケーシング内に、前記帯状支持体を搬送路に沿って搬送するフィードローラ、前記搬送路に設けられて前記帯状支持体を熱処理する熱処理機、を少なくとも一体的に組み込んでユニットとして構成した熱処理装置と、前記帯状支持体の

10 入口と出口を有するケーシング内に、前記帯状支持体を搬送路に沿って搬送するフィードローラ、前記搬送路に設けられて前記帯状支持体の塗布面状を検査する面検査機、を少なくとも一体的に組み込んでユニットとして構成した面検査装置と、を備え、前記送出機と前記塗布装置との間に前記除塵装置を配置し、前記塗布装置と前記巻取機との間に前記帯状支持体の搬送方向上流側から順に熱処理装置、前記面検査装置を配設していることが好ましい。

【0044】前記各装置のケーシングの天井面に形成したエア吹出口にファンフィルタユニットを設けると共に、前記ケーシングの底面にエア排気口を形成し、前記ファンフィルタユニットから前記ケーシング内に吹き出した清浄エアを前記エア排気口から排気することが好ましい。

【0045】前記各装置における帯状支持体の搬送路は、該搬送路に沿って前記帯状支持体の入口と出口を有すると共にエア導入口とエア排出口を有する箱状又は筒状の搬送路ケースで囲われ、前記エア導入口に清浄エアが供給されることが好ましい。

30 【0046】前記塗布装置の乾燥機は、前記帯状支持体の搬送方向に沿って 3 個以上の乾燥ゾーンに分割されており、各乾燥ゾーンごとに乾燥エアを供給する供給手段と排出手段が設けられていると共に、各乾燥ゾーン間の静圧管理を行うための微圧差計をしていることが好ましい。

【0047】前記塗布機は、ダイレクトグラビアコータ、リバースコータ、キスコータ、マイクログラビアコータ、バーコータ、エクストルージョンコータの何れか 1 つであり、該塗布機は互いに交換可能であることが好ましい。

【0048】前記塗布装置内の塗布機は、床面又は床面近傍に位置するように配置されていることが好ましい。

【0049】電離放射線により硬化する層を硬化するには、窒素バージにより酸素濃度を低下させることが好ましい。酸素濃度は 6% 以下であることが好ましく、4% 以下であることがより好ましく、1% 以下であることがさらに好ましい。

【0050】本発明の反射防止フィルムを偏光子の表面保護フィルムの片側として用いる場合には、透明支持体の反射防止層が形成される面とは反対側の面をアルカリ

によって鹹化処理することが必要である。アルカリ鹹化処理の具体的手段としては、以下の2つから選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止膜面まで鹹化処理されるため、表面がアルカリ加水分解されて膜が劣化する点、鹹化処理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、(2)または(3)が優れる。

(1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹹化処理する

(2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィルムを形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および/または中和することで、該フィルムの裏面だけを鹹化処理する

(3) 支持体をアルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、両面を鹹化処理した後、反射防止層を形成する

【0051】本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。また、本発明の反射防止フィルムは、偏光子、透明支持体およびディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層から構成される光学補償フィルム、並びに光散乱層からなる偏光板と組み合わせて用いられることが好ましい。光散乱層からなる偏光板は、例えば特開平11-305010号公報等に記載がある。

【0052】さらに詳述すると、本発明の反射防止フィルムは、偏光子の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステットネマチック(TN)、スーパーツイステットネマチック(STN)、パーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッティング(IPS)、オプティカリーコンペンセイテッドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過\*

<支持体1の作成>

(微粒子分散液aの調製)

シリカ(日本エロジル(株)製エロジルR972)	0.67質量%
セルロースアセテート(セルロースの水酸基のうちの アセチル化されている数2.8)	2.93質量%
トリフェニルfosfate	0.23質量%
ビフェニルジフェニルfosfate	0.12質量%
メチレンクロライド	88.37質量%
メタノール	7.68質量%

からなる溶液を調製し、アトライターにて体積平均粒径

0.7μmになるよう分散を行い、微粒子分散液aを調※  
(原料ドープの調製)

\*型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光子の裏表2枚の保護フィルム内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【0053】偏光膜としては、いかなる偏光膜をも適用することができる。例えばポリビニルアルコール系フィルムを連続的に供給し、その両端を保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸する際、フィルムの一方端の実質保持開始点から実質保持解除点までの保持手段の軌跡L1と、もう一端の実質保持開始点から実質保持解除点までの保持手段の軌跡L2が、左右の実質保持解除点の距離Wに対し、下記式(2)の関係にあると共に、左右の実質保持開始点を結ぶ直線は、保持工程に導入されるフィルムの中心線と略直交するものとし、左右の実質保持解除点を結ぶ直線は、次工程に送り出されるフィルムの中心線と略直交するようして延伸したものであってもよい(米国特許公開2002-8840号参照)。  
式(2) |L2-L1| > 0.4W

【0054】また、透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム(偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友3M(株)製のD-BEFなど)と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。また、1/4板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。さらに、PET、PEN等の透明支持体上に本発明の反射防止層を形成して、プラズマディスプレイパネル(PDP)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用できる。

【0055】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0056】

※整した。

【0057】

セルローストリアセテート (セルロースの水酸基のうちのアセチル化されている数2. 8)	89. 3質量%
トリフェニルfosフェート	7. 1質量%
ビフェニルジフェニルfosフェート	3. 6質量%
からなる固形分100質量部に対し上記微粒子分散液aを17. 9質量部添加し、さらに	
メチレンクロライド	92質量%
メタノール	8質量%

からなる混合溶媒を適宜添加、攪拌溶解しドープを調製 \* N、公称孔径10μm) でろ過し、さらにメッシュフィルタ (日本ポール(株)製RM、孔径45μm) でろ過した。ドープの固形分濃度は(18. 5)%であった。10ルタ (日本ポール(株)製RM、孔径45μm) でろ過した。

過後さらに焼結金属フィルタ (日本精線(株)製06 \* 【0058】

(紫外線吸収剤溶液bの調製)

2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	5. 83質量%
2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール	11. 66質量%
セルロースアセテート (セルロースの水酸基のうちのアセチル化されている数2. 8)	1. 48質量%
トリフェニルfosフェート	0. 10質量%
ビフェニルジフェニルfosフェート	0. 05質量%
メチレンクロライド	74. 38質量%
メタノール	6. 47質量%

上記处方で紫外線吸収剤溶液を調製し、富士写真フィルム(株)製アストロポア10フィルタにてろ過して紫外線吸収剤溶液bを調整した。

【0059】(支持体1の作成) 上記のドープに対し、スタティックミキサを用い、上記紫外線吸収剤溶液bを、ドープ中の固形分に対し紫外線吸収剤量が1. 04質量%になるよう調節しつつ、ドープの配管経路において添加、混合した。このドープを無端支持体上に流延し、自己支持性を持つまで熱風乾燥し、フィルムとして剥離した。剥離した時点の残留溶剤は、21質量%であった。このフィルムをテンダー式乾燥機に導入し、両端を保持して張力を与えつつ乾燥し、残留溶剤が9質量%になるまで乾燥した。以降ローラー乾燥ゾーンにて乾燥※

※し、残留溶剤が0. 1質量%になるまで乾燥した。完成した支持体1の膜厚は40μmであり、その屈折率は1. 48であった。

【0060】<支持体2の作成>

(ドープの調整) 攪拌羽根を有する20Lのステンレス製溶解用タンク(予め塩化メチレンで十分洗浄した)に、下記の混合溶媒を加え、よく攪拌しながらセルローストリアセテート粉体(平均サイズ2mm)を徐々に添加し、全体が10kgになるように仕込んだ。添加後、室温(25℃)にて3時間放置し、セルローストリアセテートを膨潤させ、得られた不均一なゲル状の溶液を、-70℃で6時間冷却した後、50℃に加熱し攪拌してドープを調整した。

・セルローストリアセテート (セルロースの水酸基のうちのアセチル化されている数2. 8、粘度平均重合度320)	20質量部
・酢酸メチル	48質量部
・シクロペンタノン	10質量部
・メタノール	5質量部
・エタノール	5質量部
・可塑剤A (ジペンタエリスリトールヘキサアセテート)	5. 5質量部
・可塑剤B (トリフェニルfosフェート)	6. 5質量部
・微粒子 (シリカ(粒径20nm))	0. 1質量部
・UV剤a: (2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン	0. 1質量部
・UV剤b: 2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	0. 1質量部

- UV剤c: 2 (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル) - 5-クロルベンゾトリアゾール
- $\cdot C_{12}H_{18}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$

【0061】(支持体2の作成) 得られたドープを50℃にて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)で濾過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(ポール社製、FH025)にて濾過した。

【0062】濾過したドープを、ガラス板上に乾燥膜厚が40μmになるように流延した。乾燥は70℃で3分、130℃で5分した後、ガラス板からフィルムを剥ぎ取り、そして160℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させ、支持体2を作成した。この支持体の屈折率は1.49であった。

【0063】<支持体3の作成>

(セルローストリアセテート溶液の作成) 酢酸メチル/アセトン/メタノールの混合溶液(85/15/5;質量%)に、よく攪拌しながらセルローストリアセテート(置換度=2.7、粘度平均重合度=310)を徐々に添加し(16質量%)、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物をゆっくり攪拌しながら、-8℃/分で-30℃まで冷却、その後-70℃まで冷却し6時間経過した後、+8℃/分で昇温し、内容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の攪拌を開始し、50℃まで加温しドープを得た。なお、セルローストリアセテートドープには、シリカ粒子(粒径20nm)、トリフェニルfosフェート/ビフェニルジフェニルfosフェート(1/2)、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアリノ)-1,3,5-トリアジンをそれぞれセルロースアシレートの0.5質量%、10質量%、1.0質量%添加した。

【0064】(フィラー充填セルローストリアセテートドープの調整) セルローストリアセテート中のフィラー濃度が5体積%、表面修飾剤の処理量が10質量%になるように、粒径約13nmのアルミナ(日本アエコジル(株)製、酸化アルミニウムC)およびCH<sub>3</sub>COO(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>COO)<sub>2</sub>Hを酢酸メチル/アセトン/メタノールの混合溶液(85/15/5;質量%)に添加し、ガラスピースを用いてサンドグラインダーミルで分散した液を作製し、上記のセルローストリアセテートドープに添加し、さらに、ニーダーで剪断混合しフィラー充填ドープを作製した。

【0065】次に得られたドープを50℃にて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)で濾過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(ポール社製、FH025)にて濾過した。

【0066】(支持体3の作成) 溶液を有効長が6mのバンド流延機を用いてバンド状に流延し、乾燥後、フィルムをバンドから剥ぎ取った。さらに、120℃の環境

0.1質量部  
0.05質量部

下で30分乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアシレートフィルムを得た。なお、膜厚は40μmになるように調整した。

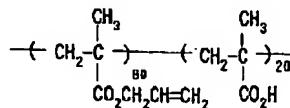
【0067】(ハードコート層用塗布液Aの調整) ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)306質量部を、16質量部のメチルエチルケトンと220質量部のシクロヘキサンの混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5質量部を加え、溶解するまで攪拌した後に、450質量部のMEK-ST(平均粒径1.0~2.0nm、固体分濃度3.0質量%のSiO<sub>2</sub>ゾルのメチルエチルケトン分散物、日本化学(株)製)を添加し、攪拌して混合物を得、孔径3μmのポリプロピレン製フィルター(PPE-03)で濾過してハードコート層用塗布液Aを調製した。

【0068】(ハードコート層用塗布液Bの調整) 上記ハードコート層用塗布液A(溶剤乾燥し、紫外線硬化後の屈折率:1.51)1000質量部に、平均粒径1.3μmの架橋ポリスチレンからなる前方散乱性付与粒子(SX-130H、屈折率:1.61、総研化学(株)製)150質量部を追添加し、エアディスパーにて10分間攪拌して混合物を得、孔径3μmのポリプロピレン製フィルター(PPE-03)で濾過して、前方散乱性を付与した、ハードコート層用塗布液Bを調製した。

【0069】(二酸化チタン分散物の調製) 二酸化チタン超微粒子(TTO-55B、石原産業(株)製)250g、架橋反応性基含有アニオン性ポリマー(化2)37.5g、カチオン性モノマー(DMAEA、(株)興人)2.5g、およびシクロヘキサン710gを、ダイノミルにより分散し、質量平均径6.5nmの二酸化チタン分散液を調整した。

【0070】

【化2】



【0071】(中屈折率層用塗布液の調製) 上記の二酸化チタン分散液155.2gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)89.5g、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)4.68g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.56g、メチルエチルケトン770.4g、およびシクロヘキサン2983.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmの

ポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0072】(高屈折率層用塗布液の調製) 上記の二酸化チタン分散液98.5.7gに、ジペンタエリスリトルペンタアクリレートとジペンタエリスリトルヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)48.8g、アクリル含有シランカップリング剤33.5g(KBM-5103、信越化学工業(株)製)、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)4.03g、光増感剤(カヤキュア-DET-X、日本化薬(株)製)1.35g、メチルエチルケトン622.5g、およびシクロヘキサン1865.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調整した。

【0073】(低屈折率層用塗布液の調製) 屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(オプスターJN7228、固形分濃度6質量%、JSR(株)製)93.0gにシリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液(MEK-ST、固形分濃度30質量%、日産化学(株)製)8.0g、アクリル基含有シランカップリング剤8.0g(KBM-5103、信越化学工業(株)製)、およびメチルエチルケトン100.0g、シクロヘキサン5.0gを添加して攪拌した。孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調整した。

【0074】(ゼラチン層用塗布液の調製) ゼラチン層用塗布液の組成は下記の通りである。ゼラチン0.542質量部、ホルムアルデヒド0.136質量部、サリチル酸0.160質量部、アセトン39.1質量部、メタノール15.8質量部、メチレンクロライド40.6質量部、水1.2質量部。

#### 【0075】[実施例1]

(反射防止防止フィルムの作成) 上記で作成した40μmの厚さの支持体1の一方の面に、厚さ0.1μmのゼラチン層を設けた。次に、上記のハードコート層用塗布\*

n=5の評価において傷なし～傷1つ  
n=5の評価において傷が3つ以上

:OK  
:NG

#### (3) 平滑性評価

以下の判定で評価した。

スジ状故障が視認できない  
スジ状故障が視認できる

:○  
:×

【0077】[実施例2]上記で作成した40μmの厚さの支持体2を用いる以外は実施例1と同様にして、反射防止フィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行った。

【0078】[実施例3]上記で作成した40μmの厚さの支持体3を用いる以外は実施例1と同様にして、反射防止フィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行った。

50 50 防止フィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行つ

\*液Aを、グラビアコーティングを用いて塗布し、100℃で2分間乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、ハードコート層(屈折率:1.51、膜厚:6μm)を形成した。続いて、上記の中屈折率層用塗布液をグラビアコーティングを用いて塗布し、100℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率:1.63、膜厚:67nm)を設けた。中屈折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をグラビアコーティングを用いて塗布し、100℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率:1.90、膜厚:107nm)を設けた。さらに高屈折率層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をグラビアコーティングを用いて塗布し、120℃で8分間、塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率:1.43、膜厚:86nm)を設けた。このようにして反射防止フィルムを作成した。

【0076】(反射防止フィルムの評価) 得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

#### (1) 鏡面反射率及び色味

20 分光光度計V-550(日本分光(株)製)にアダプター-ARV-474を装着して、380～780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、450～650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。さらに、測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味を表すCIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*値、a\*値、b\*値を算出し、反射光の色味を評価した。

#### (2) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する2H～5Hの試験用鉛筆を用いて、500gの荷重にて、以下のとおりの判定で評価し、OKとなる最も高い硬度を評価値とした。

n=5の評価において傷なし～傷1つ  
n=5の評価において傷が3つ以上

:OK  
:NG

【0079】[比較例1]80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)を用いる以外は実施例1と同様にして、比較用の反射防止フィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行った。

【0080】[比較例2]実施例1において、ゼラチン層を設けない以外は実施例1と同様にして、比較用の反射

た。

【0081】実施例1～3の反射防止フィルムは、比較例1の反射防止フィルムが約80μmであるのに対し、約40μmと薄くすることができた。また、比較例2の反射防止フィルムは平滑性評価が×であるのに対し、実施例1～3の反射防止フィルムは、いずれも○であった。また、実施例1～3の反射防止フィルムは、いずれも平均反射率0.28%、 $a^* = 2$ 、 $b^* = -6$ であり、低反射率と色味低減が両立され、非常に好ましい反射特性を有する。さらに鉛筆硬度は実施例1、2は3H、実施例3は4Hと高く、傷がつき難い。

【0082】【実施例4】実施例1で作成した反射防止フィルムを、2.0規定、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬してフィルムの裏面のトリアセチルセルロース面を鹹化処理したフィルムと、支持体1を同条件で鹹化処理したフィルムとで、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作成した偏光子の両面を接着、保護して偏光板を作成した。このようにして作成した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型TN液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置（偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友3M

（株）製のD-BEFをバックライトと液晶セルとの間に有する）の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映りこみが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0083】【実施例5】実施例4において、反射防止フィルムの鹹化処理を、1.0規定のKOH水溶液を#3バーにて反射防止フィルムの裏面に塗布し、膜面温度60℃にて10秒間処理した後に水洗、乾燥して行った以外は実施例4と同様にして、液晶表示装置に貼り付けたところ、実施例4と同様の表示品位の高い表示装置が得られた。

【0084】【実施例6】40μmの厚さの支持体1を2.0規定、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬してフィルムの両面を鹹化処理した後、実施例1と同様に反射防止層を形成した反射防止フィルムと、同条件で鹹化処理した同支持体を用いて偏光子の両面を接着、保護して偏光板を作成した。

【0085】【比較例3】実施例4において、支持体1のかわりに80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）を用いた以外は実施例4と同様にして偏光板を作成した。

【0086】実施例4、5の偏光板は比較例3の偏光板が厚みが約230μmであるのに対し、約160μmと薄くすることができた。また、平滑性にすぐれ、非常に好ましい反射特性を有していた。

【0087】【実施例7】実施例1の反射防止フィルムを貼り付けた透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムおよびバックライト側の偏光板

の液晶セル側の保護フィルムに、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム（ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フィルム（株）製）を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ、上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

【0088】【実施例8】実施例1のハードコート用塗布液Aの代わりにハードコート層用塗布液Bを用いた以外は実施例1と同様にして、前方散乱機能を有する反射防止フィルムを作成し、実施例7と同様にして、最表面側にこの前方散乱性反射防止フィルムを、液晶セル側に視野角拡大フィルムワイドビューフィルム（WV-12A、富士写真フィルム（株）製）を有する偏光板を配置した透過型TN液晶表示装置を作成した。このようにして作成した液晶表示装置は、実施例7と比較して、下方に視角を倒した時の階調反転が起こる限界角が40度から60度まで改善され、視認性、表示品位において大変優れたものであった。

【0089】【実施例9】実施例1で作成した反射防止フィルムを有機EL表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

【0090】【実施例10】実施例1で作成した片面反射防止フィルム付き偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に入／4板を張り合わせ、有機EL表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

【実施例11】ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作成した偏光子に以下の方法で作成した偏光子を用いる以外は実施例4と同様にして偏光板を作成した。PVAフィルムをヨウ素5.0g/1、ヨウ化カリウム10.0g/1の水溶液に25℃にて90秒浸漬し、さらにホウ酸10g/1の水溶液に25℃にて60秒浸漬後、米国特許公開2002-8840号のFig.2の形態のテンダー延伸機に導入し、7.0倍に一旦延伸した後5.3倍まで収縮させ、以降幅を一定に保ち、70℃で乾燥した後テンダーより離脱した。左右のテンダークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、0°であった。ここで|L1-L2|、Wとも0.7mであった。テンダー出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜していた。この偏光板の550nmにおける透過率は43.3%、偏光度は99.98%であった。面積効率のよい、辺に対し45°吸収軸が傾斜した反射防止機能つ

き偏光板を得ることができた。

【0091】

【発明の効果】本発明の反射防止フィルムは、厚みを薄くしたセルロースアシレートを用いても、支持体表面の平滑性を保ちつつ反射防止層を形成することができるため、外光の映り込みによる視認性の悪化が高いレベルで防止される。また、ディスプレイに向かう使用者の背面の蛍光灯等、輝度の高い光源がディスプレイ表面に映りこんだときにも赤紫色や青紫色に着色するところなく、表示品位の低下が少ない。これを偏光板に適用し、液晶表示装置等の表示装置に配置した場合、視認性に優れ \*

\* た、薄い液晶表示装置が得られる。

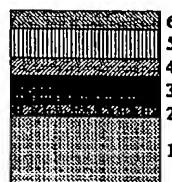
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止フィルムの具体例を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 水溶性ポリマー層
- 3 ハードコート層
- 4 中屈折率層
- 5 高屈折率層
- 6 低屈折率層

【図1】




---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 識別記号  
 G 02 F 1/1335  
 // H 01 J 29/89

F I テーマコード(参考)  
 G 02 B 1/10 A  
 Z

F ターム(参考) 2H049 BA02 BB16 BB65 BC22  
 2H091 FA08X FA08Z FA37X FA37Z  
 FB02 LA02 LA16 LA19  
 2K009 AA06 AA15 BB28 CC03 DD02  
 DD05  
 4F100 AA19 AA20 AJ05A AK01B  
 AK12 AK21 AK25 AR00A  
 BA03 BA07 BA10A BA10C  
 GB41 GB90 JB09B JN30C  
 YY00A  
 5C032 EE03 EE10 EF01 EF02